

NiTi 形状記憶合金を用いたキャビテーション壊食挙動の基礎的研究*

中尾 栄作^{*1}, 服部 修次^{*2}Fundamental Study on Cavitation Erosion
Using a NiTi Shape Memory Alloy

Eisaku NAKAO and Shuji HATTORI

In order to clarify the role of slip deformation on cavitation erosion, vibratory cavitation tests were carried out for a NiTi shape memory alloy in martensitic phase and austenitic phase. This alloy deforms plastically by the combination of slip and twinning deformation, and the erosion resistance of NiTi shape memory alloy is 500 to 1 000 times higher than that of SUS316 stainless steel. The erosion resistance of austenitic phase is superior to martensitic phase, because the accumulation of slip in the austenitic phase is slower due to the superelasticity than that in the martensitic phase. The martensitic phase test with intermittent shape recovery shows a better resistance without the shape recovery, since the deformation twins produced by cavitation erosion test are eliminated by shape recovery, resulting in the delay of slip accumulation. However, the amount of shape recovery was decreased with test duration. The decreasing rate of shape recovery has a good linear relationship with the volume loss rate. It was concluded that the accumulation of slip deformation corresponds well with the volume loss rate.

Key Words: Cavitation Erosion, Nonferrous Metal, Surface Roughness, Nickel-Titanium Shape Memory Alloy, Shape Memory Effect, Shape Recovery, Slip Deformation

1. 緒 言

キャビテーション壊食は、気泡崩壊時に発生する衝撃力の繰返し作用によっ生じる表面損傷で、炭素鋼では材料表面で塑性変形が進行し、多数のすべり線からき裂が網目状に生じて粒子が脱落して進行することを明らかにした⁽¹⁾。材料の壊食特性を明らかにするためには、粒子の脱落に先立つすべりの蓄積状態を検討する必要があると考えられる。しかし、S15C 炭素鋼や亜鉛単結晶を用いた研究で、気泡崩壊圧が作用したときにすべりにくい方位の結晶粒ほど耐壊食性に優れていることが報告されている⁽²⁾⁽³⁾だけで、すべりと壊食の定量的な関係は明らかになっていない。

NiTi 形状記憶合金は、繰返し荷重を受けたとき双晶変形の蓄積量が増加した後すべり変形し、すべり変形だけが破壊の原因となる⁽⁴⁾ので、キャビテーション気泡崩壊圧のような繰返し荷重下では優れた耐壊食性を示すものと考えられる。また、この合金は試験温度を少し変えるだけで形状記憶効果を示すマルテンサイト状態と超弾性特性を示す母相(オーステナイト状態)

になり、同一材料でもすべりの蓄積速度を容易に変えて実験を行える利点を持つ。一方、降伏点よりも大きな応力や繰返し応力が作用してすべり変形すると形状記憶効果は消失し、すべり変形量の増加に伴って形状回復量が減少する⁽⁵⁾⁽⁶⁾ので、この性質を利用すればすべりの蓄積量が定量的に評価できるものと考えられる。

本研究では、NiTi 形状記憶合金をオーステナイト状態とマルテンサイト状態でそれぞれキャビテーション壊食試験を行い、壊食に及ぼす超弾性の効果について検討した。また、マルテンサイト状態で所定時間キャビテーションにさらした後、試験片を昇温してオーステナイト状態に形状回復させる繰返し試験を行い、すべりの蓄積と壊食の関係について検討した。

2. 試験片および試験方法

試験材料は厚さ 2.75 mm の 50 at%Ni-50 at%Ti 形状記憶合金圧延材で、素材に形状記憶効果を保持させるために、400°C で 1 時間保持後氷水中に急冷する熱処理⁽⁷⁾を施した。表 1 は、25°C のマルテンサイト状態と 50°C のオーステナイト状態で引張試験を行って求めた機械的性質を示したものである。なお、比較材料として用いたオーステナイト系ステンレス鋼

* 原稿受付 1998 年 1 月 12 日。

^{*1} 正員, 福井大学大学院 (〒910-0017 福井市文京 3-9-1)。^{*2} 正員, 福井大学工学部。

SUS 316 の結果も示している。NiTi 形状記憶合金の弾性係数は SUS 316 に比べて 1 けた小さいが、降伏点や引張強さは 2~2.5 倍大きい。オーステナイト変態終了温度 (A_f 点) を変えるために、400°C 焼入れ材のほかに、500°C で焼入れ処理を施した。表 2 に供試材料の焼入れ温度、 A_f 点、マルテンサイト状態とオーステナイト状態での硬さを示す。なお、表中の NiTi-1, NiTi-2 の記号はそれぞれ 400°C 焼入れ材、500°C 焼入れ材を示す。焼入れ温度が高くなると、 A_f 点は低くなる。キャビテーション壊食試験を 25°C のマルテンサイト状態と、 A_f 点よりも 4°C 高いオーステナイト状態で行ったので、硬さもこの温度で測定した。オ

Table 1 Mechanical properties of the materials

Material	Density kg/m ³	Young's modulus GPa	Yield stress MPa	Tensile strength MPa	Elongation %
NiTi(25°C, Martensite)	6.45×10^3	20	420	1370	32
NiTi(50°C, Austenite)		40	575	1362	30
SUS316	7.98×10^3	193	206	579	61

Table 2 Quenching temperature, transformation temperature and hardness of the materials

Material	Quenching temp.	Trans- formation temp. A_f	Vickers hardness	
			Martensite	Austenite
NiTi-1	400°C	46°C	299(25°C)	351(50°C)
NiTi-2	500°C	40°C	268(25°C)	321(44°C)
SUS316	—	—	189(25°C)	

Parenthesis shows test temperature

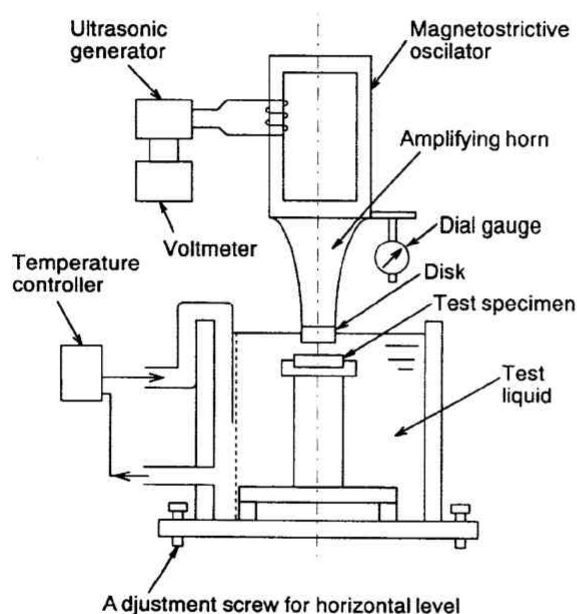


Fig. 1 Test apparatus

ーステナイト状態の硬さはマルテンサイト状態に比べて約 1.2 倍大きい。また、NiTi 形状記憶合金の硬さは SUS 316 の約 1.4~1.8 倍である。壊食試験片は素材をワイヤカッタで 25 mm × 25 mm の大きさに切断し、所定の熱処理を施した。その後、# 1200 のエメリー紙で研磨し、鏡面になるまでバフ仕上げした。

壊食試験は磁わい振動装置を用いて対向二面形式で行った。図 1 に示すように振動子の増幅ホーン先端に耐壊食性に優れた直径 16 mm のステンレス鋼製のディスクを取付け、このディスクと平行にすきま 1 mm 隔てて試験片を対向させて静置した。振動子の共振周波数は 19.5 kHz で、ディスク端面の全振幅は 50 μ m 一定とした。試験液はイオン交換水で電子恒温装置によって液温を所定の温度に保持した。壊食量は所定時間ごとに試験片を取り外し、アセトン中で超音波洗浄した後、直示天秤(感度 0.01 mg)により質量減少量を測定した。実験結果は質量減少量で密度で除した体積減少量で整理した。また、壊食面の形状はタリサーフ粗さ計で測定し、壊食面は走査電子顕微鏡 (SEM) で観察した。

3. 実験結果および考察

3.1 マルテンサイト状態とオーステナイト状態の壊食 壊食試験に先立ち NiTi-1 試験片を用いて、板厚の半分の位置に熱電対を固定して試験片の温度上昇を測定した。25°C に設定したイオン交換水中でキャビテーションにさらしたときの試験片の温度変化を図 2 に示す。キャビテーション気泡崩壊時に発生するエネルギーによって試験片温度は初期にやや上昇するが、20 分後には 32°C の一定値となる。この温度は NiTi-1 の A_f 点のマルテンサイト変態開始温度 M_s 点よりも低い。25°C の液温で試験したときマルテンサイト状態からオーステナイト状態への相変態はないも

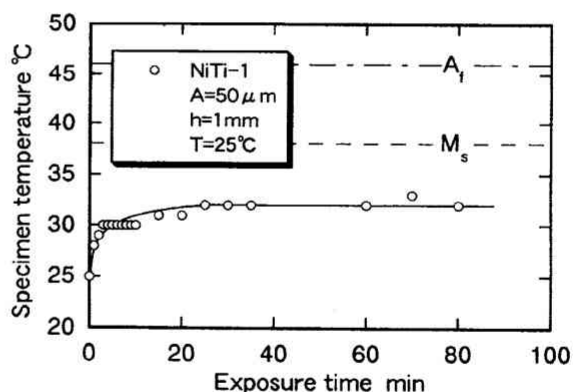


Fig. 2 Temperature rise of the specimen

のと考えられる。

形状記憶特性を示すマルテンサイト状態と超弾性を示すオーステナイト状態でキャビテーション壊食試験を行ったときの体積減少量曲線を図3に示す。マルテンサイト状態の体積減少量はNiTi-1, NiTi-2とも初期に急激に増加するが、15時間以後は緩やかなこう配で直線的に増加する。一方、オーステナイト状態では初期の急激な立上りはみられず、試験開始直後からほぼ直線的に増加する。マルテンサイト状態での初期の急激な増加は、処女面上にあるTiNi₃などの硬い不純物がキャビテーション気泡崩壊圧によって脱落したためと考えられる。体積減少量曲線の直線部のこう配(体積減少率)はマルテンサイト状態で0.0019 mm³/h(NiTi-1), 0.0023 mm³/h(NiTi-2), オーステナイト状態で0.0008 mm³/h(NiTi-1), 0.0010 mm³/h(NiTi-2)の値を示し、オーステナイト状態の体積減少率は半分程度である。また、NiTi-2のほうがNiTi-1に比べて、両状態とも硬さが小さいために直線部のこう配はやや大きくなっている。図中には比較材料のSUS 316の結果(体積減少率1.0 mm³/h)も示してあるが、NiTi 形状記憶合金の体積減少率はSUS 316の

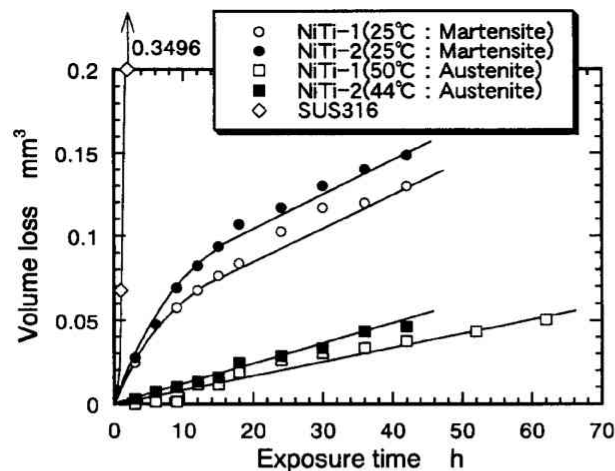


Fig. 3 Volume loss curves

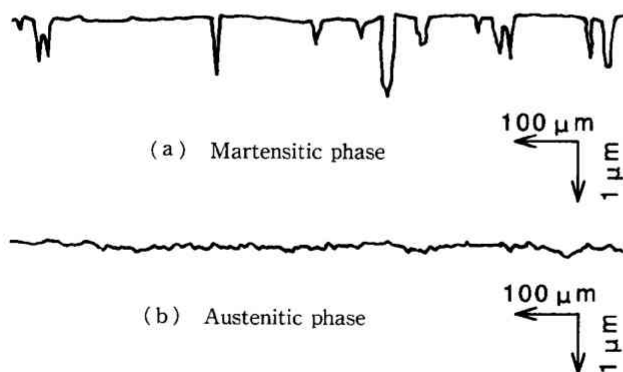


Fig. 4 Profiles of eroded surface(42 h)

1/1 000~1/500 で耐壊食性が極めて優れている。

NiTi 形状記憶合金の両状態の壊食の違いを検討するために壊食面形状をタリサーフ粗さ計で測定した。NiTi 形状記憶合金は耐壊食性に優れているので、粗さ計の1 000 倍の倍率で壊食面形状を測定しても約30時間から凹凸が少し現れるにすぎない。図4(a)は42時間後のマルテンサイト状態の壊食面形状を示したもので、処女面が残存している箇所のほかに、幅30~50 μm, 深さ約1 μmのピットが数多く観察される。ピットの発生は場所によって偏りが生じているが、ピット周辺で気泡が崩壊しやすくなったためと考えられる。一方、オーステナイト状態[図4(b)]では0.1 μm程度の小さい凹凸が生じているだけである。

図5はマルテンサイト状態の壊食面で、図4(a)のピットが局所的に生じている箇所を電子顕微鏡で写真撮影したものである。図5(a)は低倍率写真で、Aは

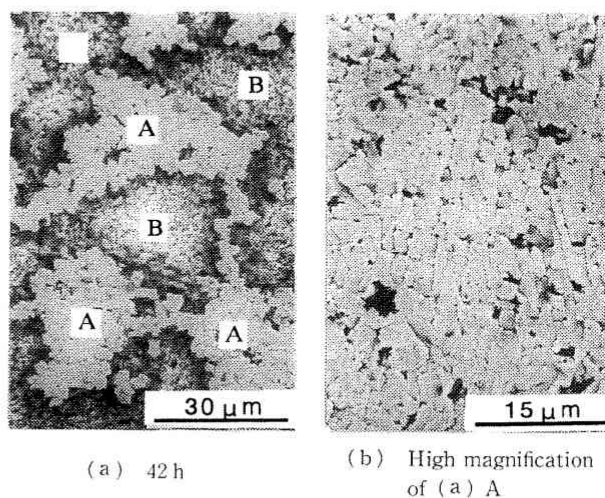


Fig. 5 SEM photomicrographs of eroded surface of martensite phase

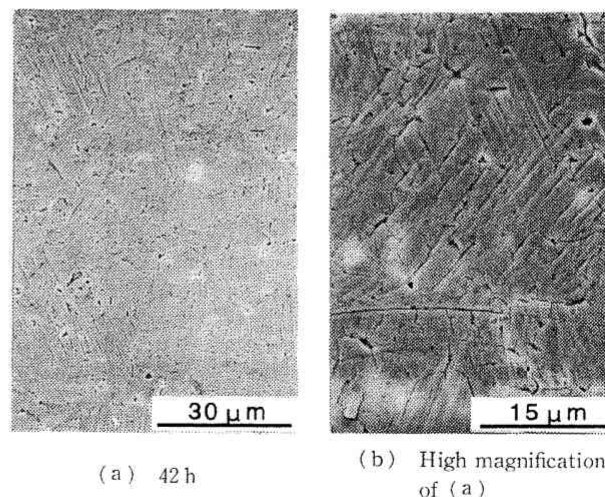


Fig. 6 SEM photomicrographs of eroded surface of austenitic phase

処女面が残存している領域、Bはピットである。ピットの直径は約30 μm で、粗さ曲線の結果とも一致している。また、図4(a)の粗さ曲線から得られる深さと考え併せると、ピットの深さと直径の比は約1/30程度となりこれまでの金属材料の壊食ピットにはないような極めて扁平なピットである。図5(b)は、図5(a)のA部を拡大したものである。ピット周辺の処女面は、微細なき裂が多数発生していて、大きさが3 μm 程度のサブグレインに細分化され、ピット周辺が極めて脱落しやすくなっていることがわかる。微細なき裂の発生により、ピットの周辺から粒子が徐々に脱落して扁平なピットが形成されたものと考えられる。

図6はオーステナイト状態の壊食面である。試験片全面に約1 μm の小さな壊食ピットが観察されるが、マルテンサイト状態のような大きな壊食ピットは認められない。壊食面を高倍率で観察すると、図6(b)に示すように二重すべりが観察される。

このように、マルテンサイト状態では気泡崩壊圧によってひずみが蓄積してサブグレイン単位の割れが生じて壊食が進行するのに対し、オーステナイト状態では、超弾性のためにすべりの蓄積がほとんどなく粒内に発生したすべりの交差した箇所からわずかに粒子が脱落する程度である。NiTi形状記憶合金のマルテンサイト状態とオーステナイト状態では壊食量や壊食機構が大きく異なる。

3・2 形状回復を伴うマルテンサイト状態での壊食

すべりの蓄積と壊食の関係性を明らかにするために、マルテンサイト状態で一定時間キャビテーション壊食試験を行った後、試験片を100°Cの熱湯につけてオーステナイト状態に形状回復させる繰返し試験を行った。図7は試験手順を示した模式図で、 t 時間キャビテーションにさらした後、試験片の質量、表面粗さ、壊食面形状を測定し、100°Cの熱湯に3分間浸漬した。さらに、熱湯から取り出して室内大気中にしばらく放

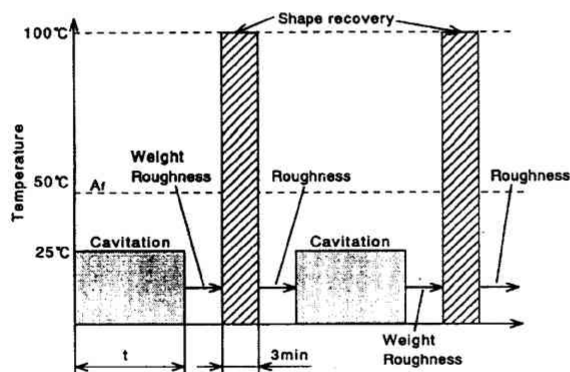


Fig. 7 Test sequence

置した後、形状回復後の粗さを計測した。その後、同一のキャビテーション壊食試験と計測を繰返し行うものである。なお、実験は1サイクル当たりキャビテーションにさらす時間 t を1.5時間、3時間、6時間の3種類に変えて行った。

図8は形状回復を伴う試験で得られた体積減少量曲線を示したもので、3・1節のNiTi-1のマルテンサイト状態とオーステナイト状態の結果もそれぞれ破線と一点鎖線で示してある。形状回復を伴う試験では、いずれもマルテンサイト状態の体積減少量曲線の下方に位置し、形状回復によって耐壊食性が向上することを示している。体積減少量曲線は、初期はマルテンサイト状態と同様な挙動を示すが、3~6時間後になるとマルテンサイト状態の定常期の1/2程度のこう配で壊食が進行する。10時間程度経過してからは徐々にマルテンサイト状態と同じこう配で増加するようになる。マルテンサイト状態と同じこう配で増加し始める時間を図中矢印で示すが、1サイクル当たりキャビテーションにさらす時間 t が6時間のときは約9時間、3時間のときは約13時間、1.5時間のときは約14時間で、 t が短くなるほどマルテンサイト状態のこう配へ移行する時間が長くなる。また、図中の数値はマルテンサイト状態のこう配に移行する前の体積減少量曲線のこう配を示していて、 t が短いほど小さな値を示している。

図9は $t=3$ 時間のときの9時間後での壊食面を電子顕微鏡で観察した結果である。5 μm 程度のピットの周囲に多数のき裂がみられる。しかし、図5(b)に示すマルテンサイト状態のままの結果でみられるよ

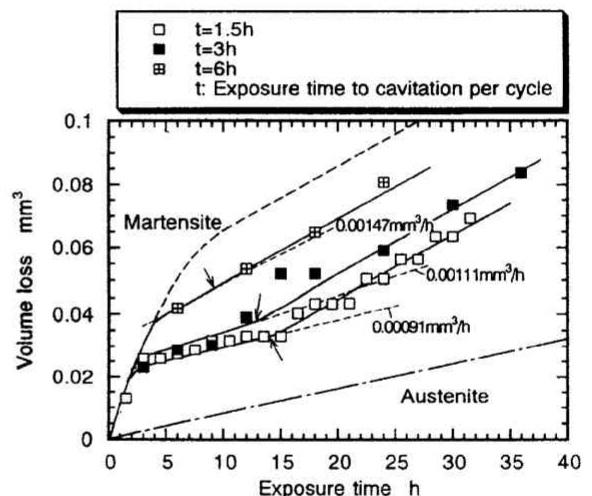


Fig. 8 Volume loss curves of martensitic phase with intermittent shape recovery

うなサブグレイン単位の細分化はなく、壊食速度が低下したのは形状回復によって細分化が遅延したためと考えられる。

図 10 はマルテンサイト状態、オーステナイト状態、 $t=3$ 時間で形状回復させた場合の中心線平均粗さの変化を示したものである。中心線平均粗さは同一直線上で 5 箇所(計測距離 2.5 mm)で測定した値の平均値である。形状回復させた場合の表面粗さはマルテンサイト状態のままの場合の結果より小さく、図 8 に示す体積減少量曲線の傾向と一致している。また、形状回復後の粗さ(図中■印)は、キャビテーションにさらした後の粗さ(図中□印)に比べて減少している。

図 11 は熱湯につける前後の壊食面形状の一例である。図 11(a) はキャビテーションにさらした直後の形状で、図 11(b) は熱湯につけて形状回復させた後の形状である。熱湯につけるために試験片を粗さ計の試験台から繰返し取り外しているため、両図の凹凸の位置は厳密には対応していないが、キャビテーションに

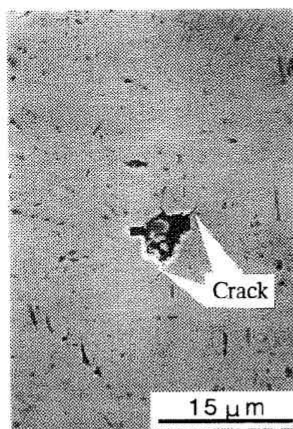


Fig. 9 SEM photomicrographs of eroded surface of martensitic phase with intermittent shape recovery (9 h, $t=3$ h)

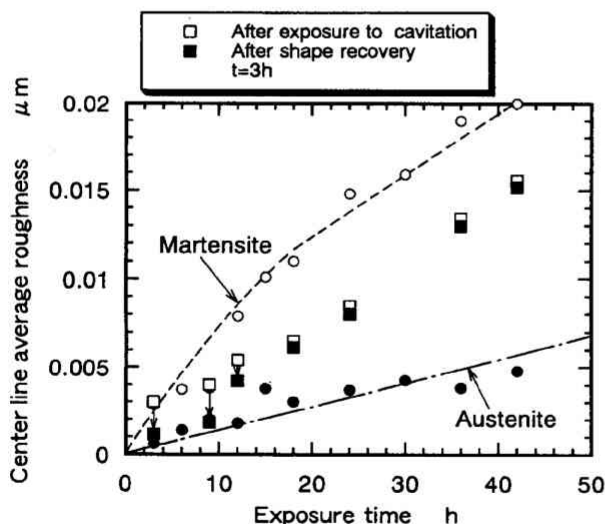


Fig. 10 Variation in center line average roughness

さらした後は $1\mu\text{m}$ 程度の多数の凹凸が観察されるのに対して、形状回復後では凹凸の数が減るとともに、深さもやや浅くなる。このように、NiTi 形状記憶合金にキャビテーション気泡崩壊圧のような局所的に高い応力が繰返し作用した場合でも形状記憶効果で、ある程度は形状回復することがわかる。

中心線平均粗さを Ra として、形状回復率を次式で定義した。

$$\text{Shape recovery ratio} = (Ra_3 - Ra_2) / (Ra_1 - Ra_2) \quad \dots\dots\dots (1)$$

Ra_1 : キャビテーションにさらす前の Ra

Ra_2 : キャビテーションにさらした後の Ra

Ra_3 : 熱湯につけた後の Ra

この式は熱湯につけても全く形状回復しない場合、すなわち $Ra_3 = Ra_2$ のときを零、熱湯につけたとき、キャビテーションにさらす前と同じ粗さに完全に回復する場合、すなわち、 $Ra_3 = Ra_1$ のときを 1 となるように定義している。図 12 はこの結果を示したもので、いずれも試験初期にも形状回復率は 80~90% の大きな値を示す。 $t=6$ 時間のときは約 6 時間後から形状回復率は急激に低下し、15 時間以後は 10% の一定値で推移する。 $t=3$ 時間のときは 7 時間後から、 $t=1.5$ 時間のときは 18 時間後から形状回復率が低下し始め、最終的には 10% の値となる。また、時間 t が短くなる

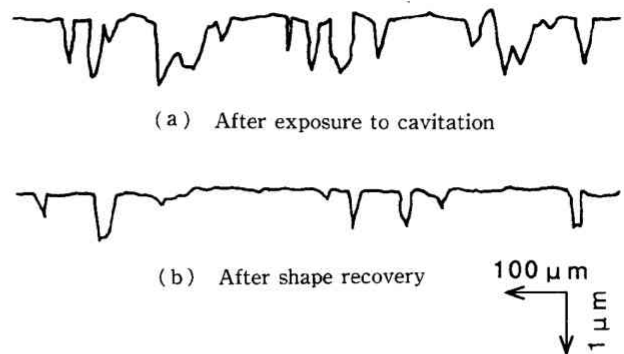


Fig. 11 Profiles of eroded surface (42 h, $t=3$ h)

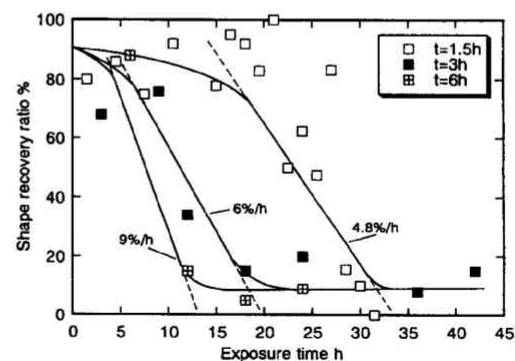


Fig. 12 Variation in shape recovery ratio

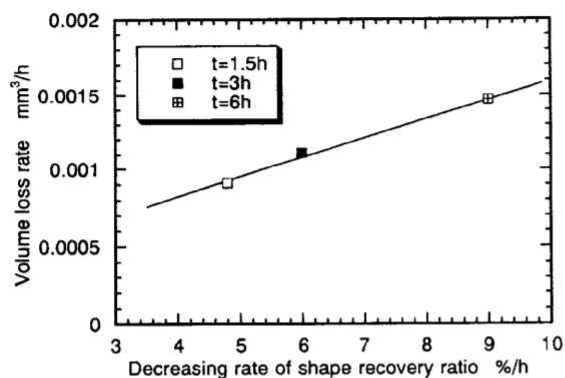


Fig. 13 Relation between decreasing rate of shape recovery ratio and volume loss rate

ほど形状回復率の低下速度は小さくなる。形状回復は可逆的な双晶変形によって起こるが、キャビテーション気泡崩壊圧の繰返し作用によって不可逆的なすべり変形が徐々に蓄積して形状記憶効果が消失するので、形状回復率が試験時間とともに減少したものと考えられる。また、形状回復させる時間間隔が短くなるほどすべり変形が蓄積しにくくなるので形状記憶効果が長時間持続する。

図 13 は形状回復率の低下速度と図 8 の数値で示す体積減少率の関係を求めたものである。両者の間にはよい相関関係が見られる。形状記憶効果はすべり変形の蓄積に伴って消失することから、形状回復率の低下速度はすべり変形の蓄積速度に対応すると考えられ、すべり変形すなわち表面層に転位が蓄積しやすいほど壊食されやすいことがわかる。

4. 結 言

本研究では、NiTi 形状記憶合金をマルテンサイト状態とオーステナイト状態、所定時間ごとに形状回復させるキャビテーション壊食試験を行い、すべり変形と壊食の関係について検討したところ、以下の諸点が明らかになった。

(1) NiTi 形状記憶合金をキャビテーション壊食試験すると、双晶とすべりの組合せで塑性変形するためにすべりだけで塑性変形する金属材料に比べて極めて壊食されにくい。例えば、オーステナイト系ステンレス鋼 SUS 316 に比べて 500~1 000 倍の極めて優れた耐壊食性を示す。

(2) NiTi 形状記憶合金をオーステナイト状態で壊食試験すると、気泡崩壊圧が作用しても超弾性のためにすべりが蓄積しにくく、マルテンサイト状態よりも耐壊食性が約 2 倍優れる。

(3) 所定時間ごとに形状回復させながらマルテンサイト状態でキャビテーション壊食試験を行うと、すべり変形が蓄積しにくいので、マルテンサイト状態のままの場合よりも耐壊食性は向上する。しかし、長時間試験すると形状回復しなくなりマルテンサイト状態のままの場合と同じ速度で壊食が進行するようになる。

(4) 表面粗さから求めた形状回復率の低下速度、すなわちすべり変形の蓄積速度は体積減少率と比例関係を示す。

終わりに、本研究を遂行するにあたり、古河電気工業(株)の岩井博久様に NiTi 形状記憶合金素材の提供を受けた。記して謝意を表する。

文 献

- (1) 岡田庸敬・服部修次, 機械の研究, 49-12, A(1997), 1279-1282.
- (2) 岡田庸敬・ほか 2 名, 機論, 43-365, A(1977), 8-17.
- (3) Plesset, M. S. and Ellies, A. T., *Trans. ASME*, 77-7 (1955), 1055.
- (4) 宮崎修一, 材料, 39-445(1990), 1329-1339.
- (5) 例えば, 戸伏壽昭・ほか 4 名, 材料, 40-457(1990), 1276-1282.
- (6) 例えば, 鈴木雄一, 実用形状記憶合金, (1987), 34-35, 工業調査会.
- (7) 例えば, 金子憲一・ほか 5 名, 材料, 42-480(1993), 1103-1108.